第27卷 第5期 2015年9月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.5 Sep. 2015

专题介绍

湿气管线的顶部腐蚀研究进展

张伟刚[1] 赵会军[2] 周立辉[1] 程雅雯[1] 彭浩平[2]

1. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室 常州 213016;
2. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司油气工艺研究院 西安 710000

摘要: 综述了湿气管线的顶部腐蚀机理、影响因素及腐蚀防护方法，其中重点比较了温度和冷凝率对顶部腐蚀速率大小的影响，分析了冷凝水中乙二醇的消耗率和有机酸的补给率与顶部腐蚀速率的关系，最后展望了顶部腐蚀未来的研究方向。

关键词: 顶部腐蚀 冷凝率 乙二醇 防护方法

中图分类号: TG985 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0492-05

1 前言

顶部腐蚀 (TLC) 是指湿气管线生产和输送中，水蒸气在经过内外温差较大的管线时，在管道顶部产生凝析水；或是由于多相流中流速不稳、流态发生变化等原因造成的底部液滴的飞溅，在顶部及内壁上形成的一层较薄的液膜。此时，若管线中酸性气体 (H_2S、CO_2) 和挥发性的腐蚀介质 (乙酸) 溶于凝析水中，并聚集在管道顶部，从而造成的腐蚀现象[1,2]。

管道顶部腐蚀常发生在进气温度高，距离井口或泵站几千米的湿气管线内；管线内外存在温差、绝热层的破坏段等发生快速热交换的管段[1]。它较普通的管道底部腐蚀有很多不同之处：管道顶部形成的液膜薄，腐蚀性物质通过金属表面的水膜比通过体相溶液要容易的多；阳极反应可能会受到抑制，腐蚀产物对反应的影响很大；液膜的缓冲性能较差，液膜厚度的变化对腐蚀反应的影响更大[3]。这就使得顶部腐蚀更为局部化且随时间而变化，反应过程也就更为复杂。

首次发现顶部腐蚀是在1960年法国LACQ油田的一段酸性穿越管线中，在管内层流的情况下，顶部较底部发生了严重的腐蚀[4]。此后，随着顶部腐蚀不断地被发现，国内外的学者和企业开始对其进行研究。主要是机理方面：包括湿气温度、冷凝率对顶部腐蚀的影响，研究了不同的外保温层和缓蚀剂以及腐蚀产物的成膜机理。近几年，利用高压反应釜、循环流动装置等对酸性环境下顶部腐蚀机理，特别是含H_2S、有机酸、乙二醇环境下的腐蚀情况进行了大量研究；研制出了高效环保的新型缓蚀剂及其加注工艺；同时，通过数学建模、FLUENT模拟不同流型的形成过程，加深了对泡状流、段塞流等特殊流型腐蚀机理的认识。因此，研究管道顶部腐蚀对石油、天然气的安全输送及节约能源方面具有非常重要的现实意义。

2 影响因素

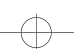
湿气管线的顶部腐蚀影响因素很多，其中主要是管线中水蒸气的冷凝率和流型流态，还受到H_2S/CO_2比率、有机酸含量、管线坡度、湿气温度、压力等的影响。

2.1 冷凝率

冷凝率是影响管道顶部腐蚀的首要因素。在含CO_2的多相流管线中，当水蒸气的冷凝率低于0.25 mL/(m²·s) (按管线顶部面积的50%计算) 或0.15 mL/(m²·s)(按管线顶部面积的84%~93%) 时，几乎观察不到顶部腐蚀现象[5]。冷凝水具有低pH值和高腐蚀性，随着腐蚀产物的生成，冷凝水的pH值逐渐增加。冷凝率低于上述临界值时，凝析水的产生速率较小，腐蚀性溶液过饱和，管壁上会形成一层致密的$FeCO_3$沉积膜，保护管壁不被腐蚀[6]。当冷凝率高于最大值时，管线内不存在饱和的腐蚀产物溶液，不会形成一定的保护层，此时腐蚀速率显著增大。一般情况下，当水的冷凝率大于临界值时，腐蚀速率与冷凝率正相关。

湿气冷凝率的影响因素有：管线内的温度梯度、多相流下的流速流态及压力。温度梯度和流速增大时，凝析水析出率都会增高，流速加快增大了流体对

定稿日期: 2014-12-15
基金项目: 中国石油长庆油田项目 (15AQ-FW-003) 资助
作者简介: 张伟刚，男，1989年生，硕士
通讯作者: 赵会军，E-mail:zhj@cczu.edu.cn，研究方向管道腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.381



管壁的冲刷,导致腐蚀产物变薄,加剧顶部腐蚀。在工程上,常用冷凝率来预测顶部腐蚀的产生及发生的严重程度。

2.2 湿气温度

所输气体的冷凝率比临界值低时,温度影响腐蚀产物的成膜机制,影响其致密度和保护性能[7]。一般在含有CO_2的湿气管线中,当湿气温度高于70 ℃时,会形成致密的$FeCO_3$膜,保护管壁不受腐蚀,破坏后会出现局部腐蚀或点蚀;湿气温度低于50 ℃时,腐蚀产物的结垢就会较为松散,防腐效果变差,腐蚀速率也就相对较高[8]。当冷凝率高于临界值时,不论湿气温度的高低,腐蚀产物溶液都不能饱和,均不会形成保护性膜,腐蚀速率达到最大。

通常情况下,均匀的管道顶部腐蚀速率随气体或钢管温度的升高而减小,较高的温度可使FeS产物膜更加致密,从而具有更好的保护性。但研究发现,钢管温度和水的冷凝率对顶部腐蚀的影响是相互促进的[9]。在酸性环境下,FeS产物层不溶于水且很快会在金属表面生成,此时,冷凝率的影响可以忽略不计,只是为钢管提供了一个降温的过程。但是,当存在H_2S气体时,钢管温度若不超过30 ℃,高冷凝率则不会引起较大的腐蚀速率,影响顶部腐蚀最重要的因素是FeS产物膜的特征,冷凝率的影响则较小。实验发现,FeS产物膜是分两步快速形成的,一般情况下,金属表面都会形成较薄的FeS产物膜,但在低温、高冷凝率时,便会在已有的表面生成另一层较厚且多孔的外层膜,其产生机理还有待研究。同时,腐蚀反应和产物膜的生成都受温度控制,因此,选取合适的钢管和气体温度,将有利于控制腐蚀反应的进行。

Pugh等[2]通过25和55 ℃时的全浸泡腐蚀实验和模拟管道顶部流体实验发现,当温度较低时,温度对酸性环境中TLC的影响比冷凝率对其影响更显著。

2.3 管线坡度

管线坡度主要是通过流态来影响顶部腐蚀速率的[10]。管线流体中不含缓蚀剂时,湍流和段塞流的扰动会使腐蚀介质与管道顶部的接触面积和时间增大,加剧腐蚀;当加入缓蚀剂时,湍流和段塞流流动能够将缓蚀剂携带至管道顶部,起到一定的缓蚀作用。平流状态下,管内流速平稳,液相缓蚀剂很难到达管道顶部,不能起到缓蚀的效果[11,12]。

泡状流常出现在竖直或有倾角的管线内部。一般认为,管道上坡段内部流态为泡状流,此时管线中气相流速较液相低,液相扰动较大,有利于管线顶部内壁面的润湿,不易发生顶部腐蚀;相反,下坡段管线内流速平缓,一般为层流,管道顶部很难被润湿,顶部腐蚀发生的机率就会增大[13]。

段塞流往往形成于管道下游,主要特点是紊流度高,具有间歇性,可造成管道的剧烈震动,以及长气泡和液塞的交替流过。其中管道震动会使底部腐蚀性液滴飞溅至顶部造成腐蚀,而长气泡和液塞的存在会影响缓蚀剂的缓蚀效果,气泡破裂会破坏腐蚀产物膜的完整性,加剧腐蚀[14]。

2.4 H_2S/CO_2比率

H_2S/CO_2环境下的腐蚀机理主要和H_2S、CO_2的比例以及各自的分压、浓度有关[15],是一种腐蚀竞争与协同关系。当$p_{H_2S}<0.00007$ MPa时,主要以CO_2腐蚀为主;当$p_{H_2S}/p_{CO_2}<1/200$时,在一定条件下会在碳钢表面形成保护性较好的$FeCO_3$膜;在$p_{H_2S}/p_{CO_2}>1/200$时,共存体系的腐蚀主要以H_2S腐蚀为主,一般FeS会早于$FeCO_3$在碳钢表面生成,FeS的存在会影响$FeCO_3$膜对碳钢的保护性能[16]。总的来说,当H_2S/CO_2比率较高时,腐蚀产物主要为铁的硫化物,具有良好的保护作用,而比率较低时,生成的$FeCO_3$易溶解,对管壁的保护作用很小。

文献等[17,18]通过在高压反应釜中研究不同Cr含量对CO_2顶部腐蚀速率的影响,发现随着Cr含量的增加,在腐蚀产物为非晶体状态下,腐蚀规模增大,局部腐蚀的抗蚀力下降。

2.5 有机酸

油气管线中含有微量的有机酸,如乙酸(弱酸,具有挥发性),会明显加速管线的腐蚀。当管道内气体的有机酸含量在300~2000 mg/L时,会和水一起冷凝,加速管道顶部的腐蚀;当管壁温度比天然气温度低时,有机酸在管线顶部冷凝水中的浓度大于管线底部产生水的浓度,冷凝液的pH值较低,腐蚀性增强。

常见的顶部腐蚀影响因素中,有两个参数没有被重视,即冷凝水中乙二醇的消耗率和有机酸的补给速度[19]。乙二醇常用来防止管线中水合物的形成,因为其较甲醇低毒,且蒸汽密度低,在管线内易回收循环利用。乙二醇的存在减少了水蒸气的压力,同时与管内水分合同冷凝,充分减少了水蒸气在顶部的冷凝,减小顶部腐蚀的发生几率,但由于其蒸汽压力远低于水的蒸汽压,会被迅速消耗转化为去质子化的盐;有机酸的存在不仅降低了冷凝液的pH值,还会影响腐蚀产物层的形成。实验发现甲酸和乙酸在腐蚀过程中一直处于消耗状态,直到溶液中的Fe^{2+}达到饱和,由于冷凝过程的动态特性,冷凝水

中又会有新的有机酸溶入，并且会加大腐蚀速率。冷凝相中有机酸的补给率取决于有机酸从气体到液相薄层的传递速度，但腐蚀过程中有机酸消耗时，溶液中补给量的多少还有待进一步研究。因此，应深入对乙二醇在气相中的消耗率和有机酸的补给量方面的研究。

Dugstad等[19]通过自制的装有不锈钢细管的碳钢管注气、液实验，研究气相中含有乙二醇和有机酸对顶部腐蚀的影响，结果发现有机酸 (甲酸和醋酸) 在腐蚀过程中一直被消耗 (溶解)，有机酸的补给速度决定了腐蚀速率的大小；乙二醇可抑制水合物的生成，保持一定的乙二醇消耗率可有效减小腐蚀速率。

Camacho等[4,20]利用循环流动装置研究酸性气体的TLC实验，分析了H_2S和CO_2对TLC的影响。结果发现在CO_2环境中存在的微量H_2S会阻碍FeS的生成，降低了TLC的腐蚀速率。

张雷等[21]在实验室利用X射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 等仪器对不同H_2S含量下API 5L X70钢腐蚀情况研究发现：不同的H_2S含量主要影响腐蚀产物的结构及密度，继而影响管内液相的氢渗透率和氢致开裂的严重程度。

2.6 流速和流态

气体的流速对顶部腐蚀不产生直接影响，而是通过冷凝率和流态来间接影响顶部腐蚀。一般认为，冷凝率随气体流速增大而增大，从而加速顶部腐蚀。常以3 m/s作为发生顶部腐蚀的临界流速，低于3 m/s可能发生顶部腐蚀，而高于3 m/s时认为管线顶部的冷凝液会被气体带走，则不发生顶部腐蚀[1]。这也与流态有关，有时流速高于临界流速仍然会出现顶部腐蚀，这就需要再对流态进行分析，综合考虑是否会发生顶部腐蚀[22]。流态对腐蚀的影响在管道坡度中有所介绍，另外，根据两相流理论，在高速环状流时，缓蚀剂能够到达管道顶部。所以，理论上可以通过提高生产率和气流速度来改变管内流态，从而减小顶部腐蚀的危害。

3 防护方法

3.1 湿气脱水

管线中水分的冷凝是造成顶部腐蚀的重要原因，脱水是控制内腐蚀最直接的方法之一。在输气之前，可采用高速分离技术对湿气进行初步分离，减小腐蚀的可能。但这种方法所用设备复杂，成本高，只适用于大型集输干线上。在集输过程中，可采用低温冷凝法、溶剂吸收脱水法、固体吸附脱水法以及新型脱水方法 (膜分离脱水法和超音速脱水技术)。这些方法大都设备复杂、投资高，所以应综合考虑，选取适合的脱水工艺，以此来简化工艺流程，提高系统可靠性，并降低投资、运行费用和减少环境污染[23]。

3.2 气/液相缓蚀剂

顶部腐蚀发生的另一个重要原因是缓蚀剂不能到达管线顶部。缓蚀剂减缓管道腐蚀的机理在于缓蚀剂能够通过缓蚀基团的极性吸附在金属表面上，并发生一定的物理化学作用形成一层吸附膜，从而减缓腐蚀速率[24]。使用缓蚀剂之前须按实际的使用工况对其进行评价，并选择适合的缓蚀剂类型及加注工艺。

气相缓蚀剂又称挥发性缓蚀剂，不需要直接涂敷，只需加注到管道内便可挥发到任何部位，并在管壁形成致密的吸附膜来减缓腐蚀速率[25]。气相缓蚀剂需要一定的蒸汽压和水溶性。足够大的蒸汽压可使缓蚀剂到达管道内表面，水溶性和吸附性有关，水溶性太好或太差都会影响缓蚀剂与管壁的吸附性[26,27]。由于具有良好的挥发性，特别适用于结构复杂的构件和管段的非涂装性保护。实际上，挥发性缓蚀剂大都为短链、小分子量、缓蚀效果差，需要提高浓度来加强缓蚀效果，但增加了腐蚀控制的成本和下游净化处理工艺，也影响了管线中所输气体的纯度。

Ramachandran等[28]在实验室中利用石英晶体微天平等仪器研制出了一种挥发性的胺类缓蚀剂，其具有良好的与其他材料的兼容性和环保性，采用连续化学加注方法，可有效减缓含CO_2湿气管线的顶部腐蚀速率。

相比气相，液相缓蚀剂效果更好，但其挥发性差，加注后很难自行挥发至液面以上，需要一定的载体携带。对于油溶水分散性的缓蚀剂，主要通过批处理的方式加注，在管线投产或生产过程中，将缓蚀剂置于两个清管器之间，在气体的推动下，清管器沿管线前进。根据缓蚀剂和溶剂的类型，缓蚀剂与管壁保持3~10 s的接触时间便可使缓蚀剂在管线上均匀涂膜；对于水溶性缓蚀剂一般采用类似清管器的特殊设计喷头将其连续喷涂到整个管壁。通常采用特殊的加注方法 (喷雾法、泡沫法、气溶胶法等)，可有效提高液相缓蚀剂的流动性和分散性，扩大保护面积，促使其在管道内壁的均匀成膜，加强缓蚀效果。

Jarragh等[29]研发了一种非常规的腐蚀减缓技术：分子震荡缓蚀技术。通过在选定的管道中安装

特制的震荡环，利用分子和晶格震动来有效缓解管道内腐蚀及抑制微生物滋长，且不干扰管内流体流动，该技术已适用于石油与天然气行业。

Achour等[20]在实验室模拟循环实验中，利用泡沫基质加注缓蚀剂至冷凝区域。泡沫由类似清管器的CO_2槽喷射出，泡沫中携带发泡剂和缓蚀剂，进入循环管段后会形成一段密集的泡沫层，减缓了管道内腐蚀。

3.3 内涂层与衬里

界面防护 (内涂层与衬里防腐技术) 是最经济、有效防止内腐蚀的措施。原理是在管道内壁与腐蚀介质之间喷涂一个防护层，作为牺牲介质来防止腐蚀物与管材的直接接触，最终达到防腐效果[30]。因此，涂层和衬里除了满足基本的机械强度和施工要求外，还需具有良好的耐蚀性、独立性 (不与管内输送介质发生化学反应) 和完整性 (不脱落污染管内流体)，最重要的是要易于形成致密的保护膜[31]。由于内涂层表面阻力系数小，提高了管内流体的输送效率；又可减少管内沉积物的结垢，减少清管次数；通过检测内涂层完整性，可实现对内壁的可视化检测。但此防腐技术工艺复杂、价格昂贵，一旦有缺陷就很难修复，容易导致局部腐蚀。一般只在较难埋地的管线或对存在水流回流的海上管线等的前几千米采用内涂层或衬里方法来控制TLC。

3.4 热绝缘层

TLC主要发生在井口节流阀后气体急冷管段；没有热绝缘层或绝缘层保温效果不佳的管段；管道与外界环境发生快速热交换导致水分在管道顶部急剧冷凝的管段。因此，对管线内气体进行适当的加热和选用较好的热绝缘层都可以减小顶部腐蚀的腐蚀速率[32]。管线再加热容易造成能源的浪费，质量好的绝缘层又增加了投资成本，且在一些地理位置比较复杂的管道敷设外部绝缘层施工难度较大，应综合考虑。

3.5 pH值调节剂

湿气管线中凝析水pH值的高低，是决定顶部腐蚀速率的另一个重要因素。提高pH值至凝析液中性，可降低Fe^{2+}的溶解度，一方面能够促进保护膜的形成，另一方面又可使已形成的膜不被溶解脱落。因此，可在管道中加入碱性物质提高管线内环境中的pH值，减少酸性气体在凝析水中的溶解量，从而达到缓蚀作用。实验表明：当pH值大于7.2时，碳钢管道内腐蚀会得到很好的控制[33]。

4 结语

(1) 深入研究水和乙二醇的合同冷凝机理以及冷凝水中乙二醇的消耗率和有机酸的补给率对顶部腐蚀的影响机理，更加有效地控制顶部腐蚀的发生。

(2) 加强对酸性环境下的TLC研究，特别是高压含H_2S的环境中顶部腐蚀的机理研究。

(3) 加深对段塞流腐蚀机理的认识，并深入研究段塞流的形成机理及管内流型的转变规律。

(4) 研发更为有效的热保护层、缓蚀剂及其新型的加注工艺。

参考文献

[1] 蒋秀, 屈定荣, 刘小辉. 湿气管线的顶部腐蚀研究概况 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 86

[2] Pugh D, Asher S, Cai J, et al. Top of line corrosion mechanism for sour wet gas pipelines [A]. Corrosion/2009 [C]. Houston, Texas: NACE, 2009: 9285

[3] 刘玉, 李焰. 天然气管线钢CO_2腐蚀研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1): 1

[4] Camacho A, Singer M, Brown B, et al. Top of the line corrosion in H_2S/CO_2 environments [A]. Corrosion/2008 [C]. Houston, Texas: NACE, 2008: 8470

[5] Gunaltun Y M, larrey D. Correlation of cases of top line corrosion with calculated water condensation rates [A]. Corrosion/2001 [C]. Houston, Texas: NACE, 2001: 71

[6] 董建国. 湿气管道顶部腐蚀速度计算方法及关键影响因素 [J]. 科技财经, 2012, 19(7): 18

[7] 范开峰, 王卫强, 孙瑞等. 天然气管道腐蚀与防腐分析 [J]. 当代化工, 2013, 42(5): 653

[8] Smith S N, Brown B, Sun W. Corrosion at higher concentrations and moderate temperatures [A]. Corrosion/2011 [C]. Houston, Texas: NACE, 2011: 11081

[9] Yaakob N, Singer M, Young D. Top of the line corrosion behavior in highly sour environments: Effect of the gas/steel temperature [A]. Corrosion/2014 [C]. Houston, Texas: NACE, 2014: 3807

[10] Singer M, Camacho A, Brown B, et al. Sour top-of-the-line corrosion in the presence of acetic acid [J]. Corrosion, 2011, 67(8): 1

[11] Gunaltun Y, Kaewpradap U, Singer M, et al. Progress in the prediction of top of the line corrosion and challenges to predict corrosion rates measured in gas pipelines [J]. Corrosion, 2010, 20(8): 113

[12] Achour M H, Blumer D J, Baugh T D. Controlling top of the line corrosion in hydrocarbon pipelines [P]. U.S. Patent, 8507034, 2013

[13] 赵志超. 靖边气田X52钢在含CO_2湿天然气环境下顶部腐蚀行为研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2013

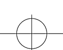
[14] 王永晖. 气液两相段塞流特性及其对腐蚀影响研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2012

[15] 杨建炜, 章军, 曹建平等. 温度对管线钢H_2S/CO_2腐蚀行为的影响 [J]. 材料工程, 2011, 55(1): 87

[16] 王帅东. H_2S/CO_2腐蚀体系下缓蚀剂的缓蚀性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013

[17] Pigliacampo L, Gonzales J C, Turconi G L, et al. Window of application and operational track record of low carbon 3Cr steel tubular [A]. Corrosion/2006 [C]. Houston, Texas: NACE, 2006: 133

[18] Xie Y, Xu L N, Gao C L, et al. Corrosion behavior of novel 3%Cr



pipeline steel in CO_2 top of line corrosion environment [J]. Mater. Des., 2012, 36(2): 54

[19] Dugstad A. Top of line corrosion-impact of MEG and organic acid in the gas phase [A]. Corrosion/2014 [C]. Houston, Texas: NACE, 2014: 4832

[20] Achour M, Singer M. Evaluation of a novel top-of-the-line corrosion (TLC) mitigation method in a large scale flow loop [A]. Corrosion/2013 [C]. Houston, Texas: NACE, 2013: 2321

[21] Zhang L, Li D P. Effect of H_2S content on corrosion behavior and hydrogen permeation of pipeline steel [A]. Corrosion/2014 [C]. Houston, Texas: NACE, 2014: 3938

[22] 范志刚, 李翠楠, 王燕等.流速对天然气输气管道腐蚀的影响规律研究 [J]. 钻采工艺, 2010, 33(2): 88

[23] 陈丽群, 孙雷, 张立强等. 天然气中水含量影响因素及脱水工艺探讨 [J]. 油气藏评价与开发, 2013, 3(1): 59

[24] 任文祥, 郭小强. 气相缓蚀剂的影响因素及发展趋势 [J]. 中国化工贸易, 2013, 5(10): 196

[25] 上官昌淮, 姜放, 李林辉等. 气相缓蚀剂的研究进展 [A]. 第六届全国腐蚀大会论文集 [C]. 银川, 2011: 983

[26] 孟建勋, 王健, 刘彦成等. 油气集输管道的腐蚀机理与防腐技术研究进展 [J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2010, 12(3): 21

[27] 袁志平, 陈林, 陈俊斌. 一种酸化缓蚀剂的合成及缓蚀效果评价实验研究 [J]. 钻采工艺, 2012, 35(2): 87

[28] Ramachandran S, Rodgers P. A new top of the line corrosion inhibitor to mitigate carbon dioxide corrosion in wet gas systems [A]. Corrosion/2013 [C]. Houston, Texas: NACE, 2013: 2274

[29] Jarragh A, Prakash S. Field trial of an unconventional internal corrosion mitigation technology [A]. Corrosion/2013 [C]. Houston, Texas: NACE, 2013: 2224

[30] Nyborg R, Dugstad A. Top of line corrosion with high CO_2 and traces of H_2S [A]. Corrosion/2009 [C]. Houston, Texas: NACE, 2009: 9283

[31] 李亚光. 输油管道腐蚀原因及防腐措施 [J]. 油气田地面工程, 2014, 33(2): 91

[32] 郑志, 王树立, 武玉宪等. 改善油气管道输送性能的相关技术 [J]. 油气储运, 2010, 29(2): 100

[33] 吴新民, 邵秀丽, 薛晨等. pH值对碳钢在高含硫油田水中腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 159

